

Accession Nbr :

2000-422783 [36]

Related Acc. Nbrs :

2000-422784 2000-422785

Sec. Acc. CPI :

C2000-127822

Title :

Purification of metallocene compounds for use as olefin polymerization catalysts involves replacing halide by other negative ligands, e.g. phenolate, and recrystallizing the more soluble metallocene obtained

Derwent Classes :

A18 E11 E12

Patent Assignee :

(TARG) TARGOR GMBH

(BASE) BASELL POLYOLEFINE GMBH

Inventor(s) :

BINGEL C; BRINTZINGER H; DAMRAU H; MUELLER P; DAMRAU HH; SUHM J

Nbr of Patents :

8

Nbr of Countries :

24

Patent Number :

WO200031089 A1 20000602 DW2000-36 C07F-017/00 Ger 54p *

AP: 1999WO-EP08849 19991118

DSNW: JP US

DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

DE19900585 A1 20000713 DW2000-37 C07F-017/00

AP: 1999DE-1000585 19990111

CN1289337 A 20010328 DW2001-40 C07F-017/00

AP: 1999CN-0802376 19991118

EP1133503 A1 20010919 DW2001-55 C07F-017/00 Ger

FD: Based on WO200031089

AP: 1999EP-0958064 19991118; 1999WO-EP08849 19991118

DSR: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

This Page Blank (uspto)

KR2001034219 A 20010425 DW2001-64 C07F-017/00
AP: 2000KR-0707880 20000719

ZA200003597 A 20011031 DW2001-73 C07F-000/00 7p
AP: 2000ZA-0003597 20000718

JP2002530414 W 20020917 DW2002-76 C07F-017/00 64p
FD: Based on WO200031089
AP: 1999WO-EP08849 19991118; 2000JP-0583917 19991118

EP1361226 A2 20031112 DW2003-77 C07F-017/00 Ger
FD: Div ex EP1133503
AP: 1999EP-0958064 19991118; 2003EP-0015009 19991118
DSR: CH DE ES FR GB IT LI NL

Priority Details :

1999DE-1000585 19990111; 1998DE-1054350 19981125

IPC s :

C07F-000/00 C07F-017/00 C07F-007/00 C07F-007/08 C07F-007/28 C08F-004/645 C08F-010/00

Abstract :

WO200031089 A

NOVELTY - A method for the purification of metallocene halides involves replacing halide ligand(s) with other negatively charged ligand(s) (e.g. phenolate) by reaction with a ligand exchange component (e.g. sodium phenolate) in inert solvent, possibly separating from the solid residue, removing solvent and then recrystallizing from aprotic hydrocarbon solvent.

DETAILED DESCRIPTION - A method for the purification of metallocenes of formula (Ia) involves:

- (a) reaction of (Ia) with a ligand exchange component of formula M₁YR₃ in inert solvent(s) to form a compound of formula (I) and a cleavage product M₁X,
- (b) optional separation of solid residue (M₁X),
- (c) optional removal of solvent,
- (d) recrystallization of (I) in an aprotic hydrocarbon solvent and
- (e) separation of (I) from the mother liquor.

M = a Sub-Group III, IV, V or VI metal, especially titanium, zirconium or hafnium, preferably Zr;

R₁ = Si(R₁₂)₃ or a 1-30C hydrocarbon group, preferably (optionally fluorinated) 1-25C alkyl (e.g. methyl, ethyl, tert.-butyl, cyclohexyl or octyl), 2-25C alkenyl, 3-15C alkyl-alkenyl, optionally fluorinated 6-24C aryl, 7-30C aralkyl or alkaryl, 5-24C heteroaryl or 1-12C alkoxy, or 2 or more groups R₁ and the linking ring atoms may form an optionally substituted 4-24C ring system;

R₁₂ = H or 1-40C hydrocarbyl, preferably 1-20C alkyl, 1-10C alkoxy or fluoroalkyl, 6-20C aryl, 6-10C aryloxy or fluoroaryl, 2-10C alkenyl, 7-40C

This Page Blank (uspto)

aralkyl or alkaryl, or 8-40C aralkenyl;
R2 = as for R1;
X = halogen, especially chlorine;
B = a bridging element;
n, n' = 1-5 if k = 0, or 0-4 if k = 1;
m = 1-4, preferably 2;
k = 0 or 1 (unbridged or bridged metallocenes respectively), preferably 1;
M1 = a cation or cation fragment, especially lithium, sodium, potassium,
MgCl, MgBr, MgI or the ammonium ion of an amine;
R3 = H or a 1-40C hydrocarbon group, preferably as for R1, with pyridyl,
furyl and quinolyl listed as examples of 5-24C heteroaryl groups;
Y = a Main Group VI element, especially oxygen or sulfur, or a fragment of
formula C(R3)2, NR3, -NR3CO-, -NR3SO2-, PR3, P(O)R3, -OCO- or -
OSO2-; and
m' = 1-4, preferably 1 or 2

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

- (a) a catalyst system containing (I), with a support material and possibly a co-catalyst; and
- (b) a process for the production of polyolefins in presence of such a catalyst system.

USE - The compounds are used for the production of catalyst systems for the polymerization of olefins (claimed). Also claimed is the use of these catalyst systems for the polymerization of olefins.

ADVANTAGE - A more economical method for the purification of metallocenes without the use of large amounts of solvent for crystallization, by converting the metallocene to a more soluble derivative. The pure metallocenes thus obtained show high catalytic activity, enabling the production of high-molecular weight polyolefins with a low content of extractable, low molecular weight components, with high productivity and without forming coatings in the reactor. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A02-A06E A04-G01A E05-E01 E05-E02 E05-L E05-M E05-N

Update Basic :

2000-36

Update Equivalents :

2000-37; 2001-40; 2001-55; 2001-64; 2001-73; 2002-76; 2003-77

Update Equivalents (Monthly) :

2001-07; 2001-09; 2001-11; 2001-12; 2002-11; 2003-11

This Page Blank (uspto)

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07F 17/00, C08F 10/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/31089 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08849		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1999 (18.11.99)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 198 54 350.6 25. November 1998 (25.11.98) DE 199 00 585.0 11. Januar 1999 (11.01.99) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BINGEL, Carsten [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 13-15, D-65830 Kriftel (DE). MÜLLER, Patrik [DE/DE]; Erfurter Strasse 91, D-67663 Kaiserslautern (DE). BRINTZINGER, Hans-Herbert [DE/CH]; Unterdorfstrasse 17, CH-8274 Tägerwilen (CH). DAMRAU, Hans-Robert-Hellmuth [DE/DE]; Bodanstrasse 21, D-78462 Konstanz (DE).			
(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: METHOD FOR THE PURIFICATION OF METALLOCENES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFREINIGUNG VON METALLOCENEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for purifying metallocenes according to which a poorly soluble metallocene halogenide is transformed into a readily soluble and easily crystallisable metallocene by replacement of at least one halogenide ligand with another, negatively charged, ligand, after which the metallocene obtained in this way is purified by crystallization.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von Metallocenen, wobei ein schlecht lösliches Metallocenhalogenid durch Austausch mindestens eines Halogenidliganden durch einen alternativen negativ geladenen Liganden in ein gut lösliches und gut kristallisierbares Metallocen umgewandelt wird, welches anschließend durch Kristallisation aufgereinigt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Aufreinigung von Metallocenen**Beschreibung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von Metallocenen, wobei ein schlecht lösliches Metallocenhalogenid durch Austausch mindestens eines Halogenidliganden durch einen alternativen negativ geladenen Liganden in ein gut lösliches und gut kristallisierbares Metallocen umgewandelt wird, welches anschließend durch Kristallisation aufgereinigt wird.

Metallocene können, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Co-Katalysatoren, als Katalysatorkomponente für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Insbesondere werden als Katalysatorvorstufen halogenhaltige Metallocene eingesetzt, die sich beispielsweise durch ein Alumin-oxan in einen polymerisationsaktiven kationischen Metallocenkomplex überführen lassen (EP-A-129368).

20

Die Herstellung von Metallocenen ist an sich bekannt (US 4,752,597; US 5,017,714; EP-A-320762; EP-A-416815; EP-A-537686; EP-A- 669340; H.H. Brintzinger et al.; Angew. Chem., 107 (1995), 1255; H.H. Brintzinger et al., J. Organomet. Chem. 232 (1982), 233). Dazu können zum Beispiel Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen mit Halogeniden von Übergangsmetallen wie Titan, Zirkonium und Hafnium umgesetzt werden. Die gebildeten Metallocendihalogenide, in der Regel die Metallocendichloride, sind im Falle der technisch interessanten racemischen Ansa-Bis-indenyl-Metallocene, die für die Herstellung von isotaktischem Polypropylen benötigt werden (EP 0485823, EP 0549900, EP 0576970, WO 98/40331), in der Regel schwer lösliche Verbindungen. Die bei den Synthesen gebildeten Rohprodukte enthalten neben den gewünschten Metallocenen, erhebliche Mengen an anorganischen Nebenprodukten (z. B. Salze), metallorganischen Nebenprodukten (z. B. Isomere) und organischen Nebenprodukten (z. B. nicht umgesetzte substituierte Cyclopentadienylliganden). Bei der Verwendung von Metallocenen als Katalysatorkomponente, sowohl in homogenen als auch in heterogenisierten Katalysatorsystemen, beeinträchtigen die Nebenprodukte die Katalysatoraktivität bei der Olefinpolymerisation.

Für die Aufreinigung der Rohprodukte, die gewünschtes racemisches Ansa-Bis-indenyl-Metallocen enthalten, sind Methoden bekannt, durch deren Anwendung anorganische, metallorganische und organische Nebenprodukte vom gewünschten Metallocen abgetrennt werden können. In US 5,455,366 und EP 576970 werden die racemischen Metallocene durch Extraktion mit Methylenchlorid und anschließen-

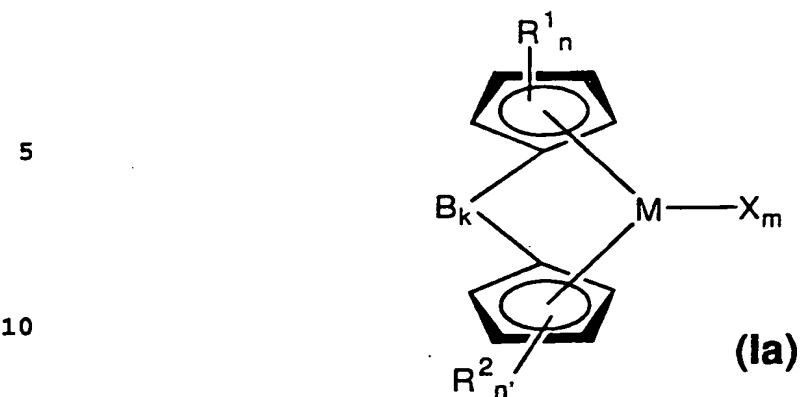
der Kristallisation vom Lithiumchlorid, dem Meso-Isomer und organischen Verunreinigungen befreit. In DE 19547247 und DE 19547248 werden die Rohprodukte aus der Metallocensynthese durch Behandlung mit polaren und/oder protischen Lösungsmitteln von den unerwünschten Nebenprodukten befreit. In US 5,556,997 wird ein mit Tetrahydrofuran-haltigen Nebenprodukten verunreinigtes Metallocen durch Behandlung mit Tetrahydrofuran weiter aufgereinigt.

Obwohl mit den bekannten Methoden der größte Teil der Nebenprodukte von dem jeweils gewünschten racemischen Metallocen abgetrennt werden kann, zeigen die mit den so aufgereinigten Metallocenen hergestellten Katalysatoren, insbesondere geträgerzte Katalysatoren, häufig eine unzureichende Aktivität oder der Anteil an unerwünschten niedermolekularen Polyolefinen, sogenannte extra-hierbare Anteile, ist zu groß. Werden durch eine nochmalige Umkristallisation aufgereinigte Metallocene als Katalysatorkomponente eingesetzt, gelingt es, die eben genannten Nachteile bei der Polymerisation zu vermeiden. Wegen der Schwerlöslichkeit der technisch relevanten Ansa-Bisindenyl-metallocendichloride werden jedoch große Mengen Lösungsmittel benötigt. Somit stellt die einfache Umkristallisation der Metallocendichloride einen unwirtschaftlichen Prozeßschritt dar.

Es bestand also die Aufgabe, ein wirtschaftliches Aufreinigungsverfahren zu finden, um Metallocene mit der geforderten Qualität bereitzustellen zu können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch ein einfaches Verfahren die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst wird, wobei die schwerlöslichen, unzureichend aufgereinigten Metallocenhalogenide durch Austausch mindestens eines Halogenidliganden in besser lösliche und gut kristallisierbare Metallocene umgewandelt werden, und die so hergestellten neuen Metallocene nach Abtrennung von unlöslichen Bestandteilen durch Kristallisation aufgereinigt erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Aufreinigung von Verbindungen der Formel (Ia)



worin

15

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zirkonium,

20

R^1 gleich oder verschieden sind und ein Rest $Si(R^{12})_3$ ist, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl,

25

oder R^1 eine C_1-C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1-C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_1-C_{12} -Alkoxy ist.

35

oder zwei oder mehrere Reste R^1 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienyrringes ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

40

R^2 gleich oder verschieden sind und Rest $Si(R^{12})_3$ ist, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{14} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl,

oder R² eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist,

oder zwei oder mehrere Reste R² können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R² und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienyrringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

- X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,
- n gleich 1 bis 5 für k = 0, und n gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,
- n' gleich 1 bis 5 für k = 0, und n' gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,
- m gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 2,
- k gleich Null oder 1 ist, wobei für k = 0 ein unverbrücktes Metallocen, für k = 1 ein verbrücktes Metallocen vorliegt, wobei k = 1 bevorzugt ist, und
- B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienyrringen bezeichnet, bedeutet

umfassend die Schritte:

- a) Umsetzung der Verbindung der Formel (Ia) mit einer Ligandenau austausch-komponente

35 M¹YR³

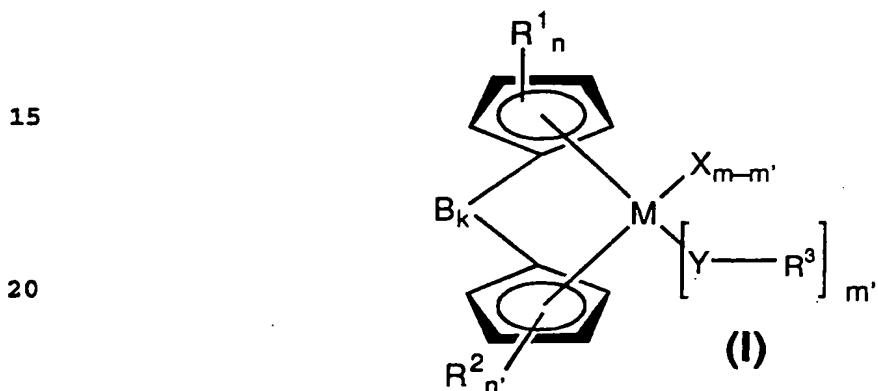
worin

- M¹ ein Kation oder Kationfragment, insbesondere Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, oder das mit einem Amin korrespondierende Ammoniumskation ist,
- R³ gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine C₁-C₄₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder

Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,

- 5 Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein Fragment CR³₂, NR³, NR³(CO)-, NR³(SO₂)-, PR³, (=O)R³, O(CO)- oder O(SO₂)- ist.

10 unter Ausbildung der Verbindung der Formel (I)



25 worin

M, R¹, R², R³, X, Y, n, n', m, k, B und R¹² die vorstehende Bedeutung haben und

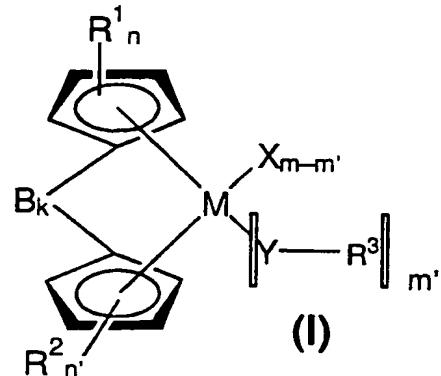
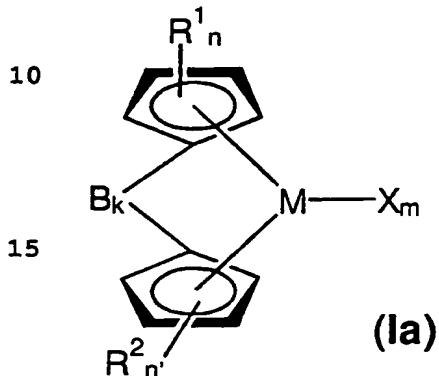
30 m' gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,

wobei die Verbindung der Formel M¹X, wobei M¹ und X die vorstehenden Bedeutungen haben, abgespalten wird, in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,

- 35 b) gegebenenfalls Abtrennung von festen Rückständen der Formel M¹X
- c) gegebenenfalls Abtrennen des inerten Lösungsmittels oder
40 Lösungsmittelgemisches,
- d) Umkristallisation der Verbindung der Formel (I) in einem aprotischen Kohlenwasserstoff,
- 45 e) Abtrennen der Verbindung der Formel (I) von der Mutterlauge.

Bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren, wird ein Metallocen der Formel (Ia) in ein Metallocen der Formel (I) überführt und anschließend umkristallisiert.

5 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren steht die Verbindung der Formel (Ia) und (I) für die Verbindungen



20

worin

M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zirkonium,

25 R¹ gleich oder verschieden sind und ein Rest Si(R¹²)₃ ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,

30 oder R¹ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist,

35 40 oder zwei oder mehrere Reste R¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienyrringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

- R² gleich oder verschieden sind und Rest Si(R¹²)₂ ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkyaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,
- 5 oder R² eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist,
- 10 15 oder zwei oder mehrere Reste R² können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R² und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienyrringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 20 R³ gleich oder verschiedenen Wasserstoff oder eine C₁-C₄₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,
- 25 30 X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,
- Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein Fragment CR³, NR³, NR³(CO)-, NR³(SO₂)-, PR³, P(=O)R³, O(CO)- oder O(SO₂)- ist.
- 35 n gleich 1 bis 5 für k = 0, und n gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,
- n' gleich 1 bis 5 für k = 0, und n' gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,
- 40 m gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 2,
- m' gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,
- 45

k gleich Null oder 1 ist, wobei für k = 0 ein unverbrücktes Metallocen, für k = 1 ein verbrücktes Metallocen vorliegt, wobei k = 1 bevorzugt ist, und

5 B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienytringen bezeichnet.

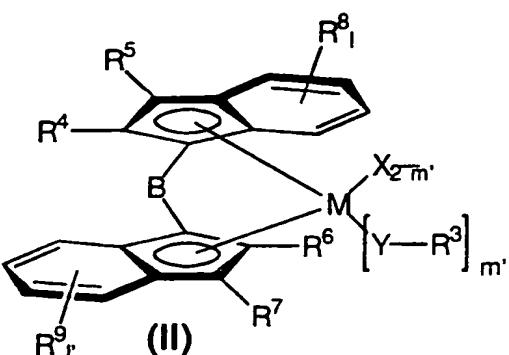
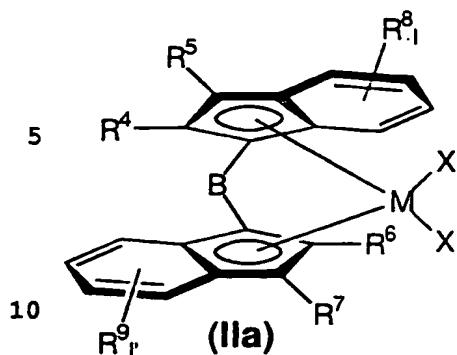
Beispiele für B sind Gruppen $M^3R^{13}R^{14}$, worin M³ Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R¹³ und R¹⁴ gleich oder ver-

10 schieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist B gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, Si(CH₃)(SiR²⁰R²¹R²²), (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄ oder 15 2,2'-(C₆H₄)₂. Wobei R²⁰R²¹R²² gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoff-haltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl bedeuten. B kann auch mit einem oder mehreren Resten R¹ und/oder R² ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren werden Metallocenhalogenide der Formel (Ia) durch Umsetzung mit einer Ligandenaustauschkomponente in einem Reaktionsschritt direkt zu Metallocenen der Formel (I) umgesetzt, welche auf Grund ihrer guten Löslichkeit durch Kristallisation in hoher Raum-Zeit-Ausbeute in 25 der benötigten Reinheit erhalten werden.

Bevorzugt wird ein Aufreinigungsverfahren, wobei aus einem verbrückten Metallocen der Formel (Ia) ein verbrücktes Metallocen der Formel (I) gebildet wird, insbesondere solche verbrückten Metallocene, in denen k gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylinge so substituiert sind, daß sie einen Indenyrling darstellen. Der Indenyrling ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C₁-C₁₈-Alkyl oder 30 C₆-C₁₈-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenyrlings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Besonders bevorzugt wird ein Aufreinigungsverfahren, wobei aus einem verbrückten Metallocen der Formel (IIa) ein verbrücktes Metallocen der Formel (II) gebildet wird,



worin

15 M gleich Ti, Zr oder Hf ist, besonders bevorzugt Zirkonium,

20 R³ gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,

25 R⁴, R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl ist,

35 R⁵, R⁷ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₁₈-Aryl, C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl ist,

45 R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, Halogenatom oder eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, bevorzugt eine lineare oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkyigruppe, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cy-

- clohexyl oder Octyl, C₂-C₁₀-Alkenyi, C₃-C₁₅-Alkylalkenyi, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Tolyl, Xylyl, tert.-Butylphenyl, Ethylphenyl, Di-tert.-butyl-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₁₂-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₂₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₂₀-Alkylaryl sind, und zwei Reste R⁸ oder R⁹ ein mono- oder polycyclisches Ringssystem bilden können, das seinerseits gegebenenfalls substituiert sein kann,
- X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,
- Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein Fragment CR³₂, NR³, NR³(CO)-, NR³(SO₂)-, PR³, P(=O)R³, O(CO)- oder O(SO₂)- ist,
- l, l' gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 sind,
- m' gleich 1 oder 2 ist,
- B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet.
- Beispiele für B sind Gruppen M³R¹³R¹⁴, worin M³ Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist, bevorzugt Kohlenstoff und Silizium, und R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden Wasserstoff, eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist B gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂C, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, Si(CH₃)(SiR²⁰R²¹R²²), (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂. Wobei R²⁰R²¹R²² gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoff-haltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl bedeuten.
- Ganz besonders bevorzugt wird ein Aufreinigungsverfahren, wobei aus einem verbrückten Metallocen der Formel (IIa) ein verbrücktes Metallocen der Formel (II) gebildet wird, worin
- M gleich Zirkonium ist,

- 5 R³ gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,
- 10 R⁴, R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, bevorzugt eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, oder Octyl sind, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl ist,
- 15 R⁵, R⁷ gleich Wasserstoffatome sind,
- 20 R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, Halogenatom oder eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, bevorzugt eine lineare oder verzweigte C₁-C₈-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkylalkenyl, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, insbesondere Phenyl, Tollyl, Xylyl, tert.-Butylphenyl, Ethylphenyl, Di-tert.-butyl-phenyl, Naphthyl, Acenaphthyl, Phenanthrenyl oder Anthracenyl, C₅-C₁₈-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₁₂-Arylalkyl, C₇-C₁₂-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₈-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₁₈-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₁₂-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₁₂-Alkylaryl ist,
- 25 X Chlor ist,
- 30 Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein Fragment CR³₂, NR³, NR³(CO)-, NR³(SO₂)-, PR³, P(=O)R³, O(CO)- oder O(SO₂)- ist,
- 35 1, 1' gleich oder verschieden eine ganze Zahl zwischen Null und 4, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt gleich 1 ist,
- 40 m' gleich 1 oder 2 ist, bevorzugt 1, und
- 45 B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Indenylresten bezeichnet, wobei bevorzugt B gleich (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, CH₂CH₂,

CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, CH₂, C(CH₃)₂, (C₆H₅)₂C ist, besonders bevorzugt (CH₃)₂Si, CH₂ und CH₂CH₂ ist.

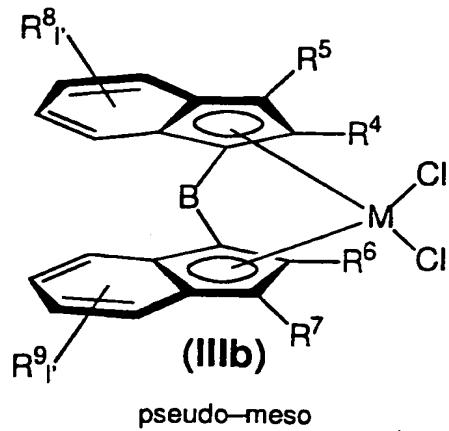
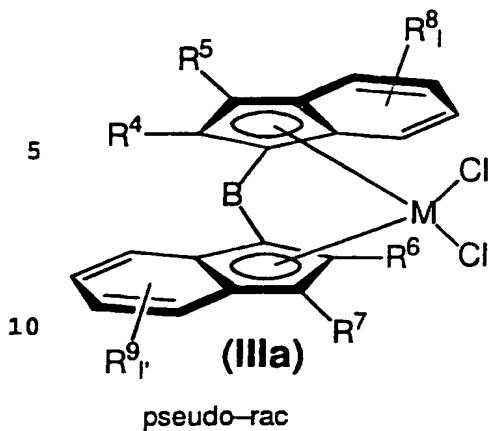
Im Falle, daß Y = Sauerstoff und R³ gleich Alkenyl, können im 5 Alkenylrest einzelne CH₂-Einheiten durch C=O, C(O)O oder C(O)NR³ substituiert sein.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhaltenen Metallocene der Formeln I und II zeichnen sich dadurch aus, daß 10 sie im Vergleich zu den entsprechenden Metallocen der Formeln (Ia) und (IIa) eine deutlich bessere Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln zeigen. Eine deutlich besser Löslichkeit soll bedeutet, daß sich die molaren Konzentrationen in organischen Lösungsmitteln mindestens verdoppeln, bevorzugt mehr als 15 vervierfachen und ganz besonders bevorzugt mehr als veracht-fachen.

Als inerte organische Lösungsmittel für Metallocene werden für gewöhnlich aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, aber 20 auch halogenhaltige, sauerstoffhaltige oder stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Nicht einschränkende Beispiele für die einzelnen Lösungsmittelklassen sind Heptan, Toluol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran oder Triethylamin.

25 Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren Metallocene der Formeln (Ia) und (IIa), also racemische Metallocendichloride, eingesetzt, wie sie in EP-A-0485823, EP-A-0549900, EP-A-0576970, WO 98/22486 und WO 98/40331 genannt werden. Diese sind Bestandteil der vorliegenden Beschreibung.

30 Es können aber auch beliebige Gemische aus dem racemischen Metallocendichlorid der Formel (IIIa) mit dem entsprechenden meso-Metallocendichlorid der Formel (IIIb) bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren eingesetzt werden, wobei die Symbole 35 und Indices wie bei Formel (IIa) definiert sind.



15 Die in dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren eingesetzten Metallocene der Formeln (Ia) und (IIa), bevorzugt die Metallocene der Formel (IIa), können so eingesetzt werden, wie sie direkt aus der Metallocen-Synthese zusammen mit den anorganischen, metallorganischen und organischen Nebenprodukten entstehen, oder wie sie

20 nach Abtrennung eines Großteils der Nebenprodukte gemäß einem der oben genannten bekannten Aufreinigungsverfahren erhalten werden können.

Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für die bei
25 dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren einsetzbaren Metall-
ocene der Formel (Ia) oder (IIa) sind:

Dimethylsilandiylibis(indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylibis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
30 Methylenedibis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Isopropylidenedibis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylibis(2-methyl-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylibis(4-naphthyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylibis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkonium-
35 dichlorid
Methylenedibis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Isopropylidenedibis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdich-
lorid
Dimethylsilandiylibis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)-zirkonium-
40 dichlorid
Dimethylsilandiylibis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlo-
rid
Methylenedibis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Isopropylidenedibis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
45 Dimethylsilandiylibis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)-zirkoniumdichlo-
rid

Dimethylsilyl bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2,4-dimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilyl bis(2-ethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
10 Methylidenbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Isopropylidenbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilyl bis(2,4,6-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2,5,6-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2,4,7-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilyl bis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilyl bis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silyl bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
25 Methyl(phenyl)silyl bis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silyl bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silyl bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
30 Methyl(phenyl)silyl bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silyl bis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
35 1,4-Butandiyl bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl bis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiyl bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiyl bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
40 1,2-Ethandiyl bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl bis(2,4,7-trimethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiyl bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiyl bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropenta-
45 len)]- zirkoniumdichlorid
[4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]- zirkoniumdichlorid

- [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(5-4,5-tetrahydropentalen)]- zirkoniumdichlorid
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]- zirkoniumdichlorid
5 [4-(η^5 -3'-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]- zirkoniumdichlorid
4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]- zirkoniumdichlorid
4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]- zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid
Isopropyliden-bisindenyl-zirkoniumdichlorid
Isopropyliden-cyclopentadienyl-9-fluorenyl-zirkoniumdichlorid
15 Isopropyliden-cyclopentadienyl-indenyl-zirkoniumdichlorid
Diphenylmethyliden-(cyclopentadienyl)-(9-fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
Diphenylmethyliden-(3-methyl-cyclopentadienyl)-(9-fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
20 Diphenylmethyliden-(3-isopropyl-cyclopentadienyl)-(9-fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
Diphenylmethyliden-(3-tert.-butyl-cyclopentadienyl)-(9-fluorenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiy1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl-zirkoniumdichlorid
25 Diphenylsilandiy1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl))-zirkoni-
35 umdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl))-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl))-zirkoni-
umdichlorid
40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Methylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoni-
45 umdichlorid
Isopropylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid

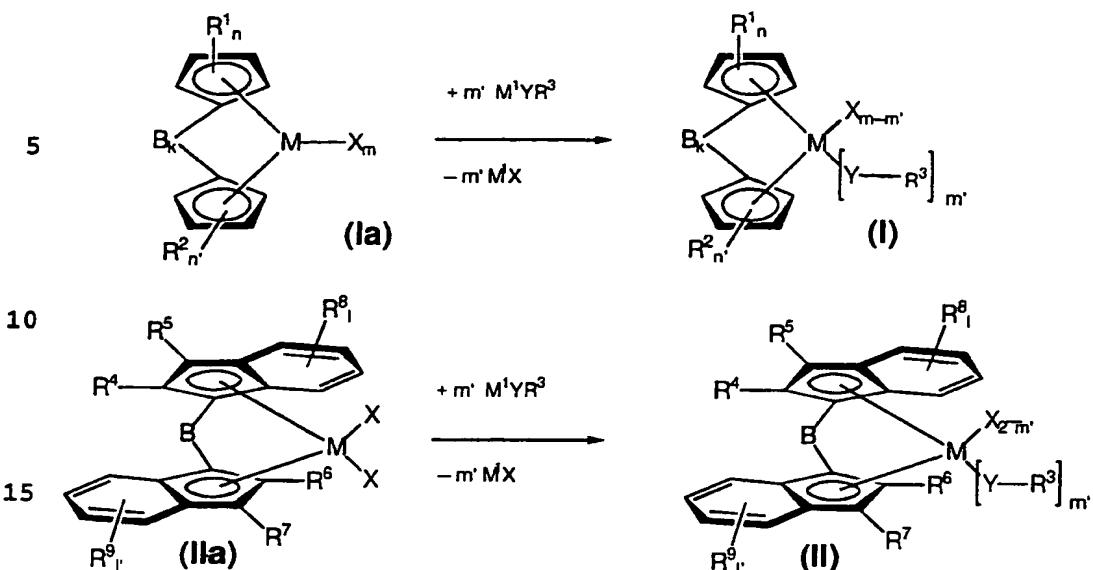
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkonium-dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Methylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoni-
40 umdichlorid
Isopropylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
45 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(3',5'-di-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Methylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
20 Isopropylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
40 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
45 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)-
10 zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
15 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
20 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoni-
25 umdichlorid
Methylethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-methyl-indenyl)-zirkoni-
umdichlorid
30 Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)-zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methylazapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
40 Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
45 Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiyl(2-ethylazapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
10 -zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
-zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methylthiapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-methyl-indenyl)-zirkoni-
20 umdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-ethylthiapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid

30 Bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren wird mindestens ein Metallocenhalogenid der Formel (Ia) oder (IIa) mit mindestens einer Ligandaustauschkomponente M^1YR^3 umgesetzt, wobei die Metallocene der Formel (I) oder (II) entstehen. Dabei dient die Ligandaustauschkomponente zur Einführung des Liganden $Y-R^3$. Die Metallocene der Formel (I) und (II) lassen sich auf Grund ihrer guten Löslichkeit mit guten Raum-Zeit-Ausbeuten durch Kristallisation in der benötigten Qualität gewinnen. Die bei dem Ligandaustausch entstehenden Salze lassen sich beispielsweise durch bekannte Filtrationstechniken entfernen.



20 Dabei ist M^1 gleich einem Kation oder Kationfragment wie beispielsweise Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI oder das mit einem Amin korrespondierende Ammoniumkation, und die übrigen Reste sind wie oben definiert.

25 Der Austausch der Halogenidliganden in Metallocenhalogeniden durch andere Liganden ist im Prinzip bekannt. Insbesondere der Austausch von Chloridliganden durch andere Anionen, die als Liganden am Zirkonocen dienen können, ist beschrieben worden (z. B.: Austausch Chlorid gegen Aryloxid: T. Repo et al., J. Organomet. Chem. 541 (1997), 363 und dort zitierte Literatur; B. Khera et al., Polyhedron 3 (5), (1984), 611 und dort zitierte Literatur; B. Khera et al., Polyhedron 2 (11), (1983), 1177; Austausch Chlorid gegen Alkyl oder Aryl: E.W. Abel, F.G. Stone, G. Wilkinson, Comprehensive Organometallic Chemistry II, Volume 4, Elsevier Science Ltd., S. 573, 575, 577; Austausch Chlorid gegen Carboxylat: E.W. Abel, F.G. Stone, G. Wilkinson, Comprehensive Organometallic Chemistry II, Volume 4, Elsevier Science Ltd., S. 525; Austausch Chlorid gegen verschiedene weitere Anionen: E.W. Abel, F.G. Stone, G. Wilkinson, Comprehensive Organometallic Chemistry II, Volume 4, Elsevier Science Ltd., Kapitel 5, 10 und 11)

Bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren werden zunächst Metallocenhalogenide mit Salzen der Formel M^1-Y-R^3 in einem inneren Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in einem Temperaturbereich von 0°C bis +200°C umgesetzt, bevorzugt in einem Tempera-

turbereich von 40°C bis 140°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 60°C und 110°C.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren eingesetzte Verbindung M¹-Y-R³ lässt sich beispielsweise durch Deprotonierung der aciden Verbindung

H-Y-R³ mit einer geeigneten Base, wie zum Beispiel Butyllithium, Methylolithium, Natriumhydrid, Kaliumhydrid, Natrium, Kalium, Grignardverbindungen oder auch Aminen in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch herstellen, oder M¹-Y-R³ ist ein kommerziell erhältliches Metallorganyl wie ein Lithiumorganyl, zum Beispiel Methylolithium, ein Aluminiumorganyl, wie zum Beispiel Trimethylaluminium, oder eine Grignardverbindung, wie zum Beispiel Benzylmagnesiumchlorid.

Nichteinschränkende Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, die halogeniert sein können, wie Benzol, Toluol, Xylool, Mesitylen, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Fluorbenzol, Dekalin, Tetralin, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, tert.-Butyl-methylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Anisol, Triglyme, Dioxan, Amide wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP), Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Phosphoramido wie Hexamethylphosphorsäuretriamid, Harnstoff-Derivate wie 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, Ketone wie Aceton, Ethylmethylketon, Ester wie Essigsäureethyl-ester, Nitrile wie Acetonitril sowie beliebige Gemische aus jenen Stoffen. Bevorzugt werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in denen ebenfalls direkt die anschließende Umsetzung mit dem Metallocendichlorid durchgeführt werden kann. Nichteinschränkende Beispiele hierfür sind Toluol, Hexan, Heptan, Xylool, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Toluol/THF, Heptan/DME oder Toluol/DME.

Bei den Verbindungen des Typs H-Y-R³ handelt es sich beispielsweise um die Stoffklassen der Alkohole, der Phenole, der Carbonsäuren, der Alkyl- und Arylsulfonsäuren, der primären und sekundären Amine, der primären und sekundären Aniline, der Carbonsäureamide, der Sulfonsäureamide, der Dialkyl- oder Diarylphosphine und der Dialkyl- oder Diarylphosphinoxide. Beispiele für CH-acide, enolisierbare Verbindungen H-Y-R³ sind Malonsäureester, Cyanessigester, Acetessigester, 1,3-Diketone, enolisierbare Ester und enolisierbare Ketone.

Bevorzugt enthalten Verbindungen des Typs H-Y-R³ nur eine funktionelle Gruppe H-Y und der Rest R³ ist wie oben beschrieben definiert.

5 Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen der Formel H-Y-R³ sind:

- 2,4-Di-tert.-butyl-phenol; 2,6-Di-tert.-butyl-phenol; 3,5-Di-tert.-butyl-phenol; 2,6-Di-sec.-butyl-phenol; 2,4-Dimethylphenol;
- 10 2,3-Dimethylphenol; 2,5-Dimethylphenol; 2,6-Dimethylphenol; 3,4-Dimethylphenol; 3,5-Dimethylphenol; Phenol; 2-Methylphenol; 3-Methylphenol; 4-Methylphenol; 2-Ethylphenol; 3-Ethylphenol; 4-Ethylphenol; 2-sec.-Butylphenol; 2-tert.-Butylphenol; 3-tert.-Butylphenol; 4-sec.-Butylphenol; 4-tert.-Butylphenol; 2-Isopropyl-5-methylphenol; 4-Isopropyl-3-methylphenol; 5-Isopropyl-2-methylphenol; 5-Isopropyl-3-methylphenol; 2,4-Bis-(2-methyl-2-butyl)-phenol; 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol; 4-Nonylphenol;
- 15 2-Isopropylphenol; 3-Isopropylphenol; 4-Isopropylphenol; 2-Propylphenol; 4-Propylphenol; 2,3,5-Trimethylphenol; 2,3,6-Trime-thylphenol; 2,4,6-Trimethylphenol; 3,4,5-Trimethylphenol; 2-tert.-Butyl-4-methylphenol; 2-tert.-Butyl-5-methylphenol; 2-tert.-Butyl-6-methylphenol; 4-(2-Methyl-2-butyl)-phenol; 2-tert.-Butyl-4-ethylphenol; 2,6-Diisopropylphenol; 4-Octylphenol; 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol; 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol; 4-sec.-Butyl-2,6-di-tert.-butylphenol; 4-Dodecylphenol; 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol; 3-(Pentadecyl)-phenol; 2-Methyl-1-naphthol;
- 20 30 1-Naphthol; 2-Naphthol; 1-Acenaphthenol; 2-Hydroxybiphenyl; 3-Hydroxybiphenyl; 4-Hydroxybiphenyl; Hydroxypyridine; Hydroxychino-line; 2-Hydroxycarbazol; Hydroxychinaldine; 8-Hydroxychinazolin; 2-Hydroxychinoxalin; 2-Hydroxydibenzofuran; 2-Hydroxydiphenylmethan, 1-Hydroxyisochinoline, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthol; Me-thanol; Ethanol; Propanol; Isopropanol; Butanol; tert-Butanol; Isobutanol; 2-Butanol; Hexanol; Cyclohexanol; Octadecanol; Benzylalkohol; 2-Methylbenzylalkohol; 3-Methylbenzylalkohol; 4-Methylbenzylalkohol; Anilin; N-Methylanilin; o-Toluidin; 2,3-Dimethylanilin; 2,4-Dimethylanilin; 2,5-Dimethylanilin; 2,6-Dimethylanilin; N-Ethylanilin; 2-Ethylanilin; N-Ethyl-o-toluidin; N-Ethyl-m-toluidin; 2-Isopropylanilin; 2-Propylanilin; 2,4,6-Trimethylanilin; 2-tert.-Butylanilin; 2,3-Dimethyl-N-ethylanilin; Isopropylamin; tert.-Butylamin; Diethylamin; N-Methylisopropylamin; N-Ethylisopropylamin; Diisopropylamin; N-Methyl-tert.-butyl-amin;
- 35 40 45 N-Benzylmethylamin; 2-Methylbenzylamin; 3-Methylbenzylamin; 4-Methylbenzylamin; 1-Phenylethylamin; 2-Phenylethylamin; Essigsäure; Propionsäure; Buttersäure; Phenylessigsäure; Benzoesäure; Tolyl-

säure; Dimethylbenzoësäure; 4-tert.-Butylbenzoësäure; Methansulfonsäure; Trifluormethansulfonsäure; p-Toluolsulfonsäure; N-Methylacetamid; N-Methylpropionsäureamid; Benzamid; Diphenylphosphin; Malonsäuredimethylester; Malonsäurediethylester; Methylmalonsäuredimethylester; Methylmalonsäurediethylester; Ethylmalonsäurediethylester; Acetessigsäuremethylester; Acetessigsäureethylester; 2-Ethyl-acetessigsäureethylester; 1,3-Pentandion; Dibenzoylmethan; Phenylessigsäuremethylester; Isobuttersäuremethylester; Acetophenon; tert.-Butylmethylketon und Phenylacetton.

Das molare Verhältnis von Reagenz M^1-Y-R^3 zum Metallocenhalogenid, insbesondere zum Metallocendichlorid (z. B. der Formel III) liegt im allgemeinen zwischen 5 : 1 bis 0.8 : 1 bevorzugt zwischen 2.5 : 1 bis 0.9 : 1.

Die Konzentration an Metallocendichlorid (z. B. der Formel IIa) bzw. an Reagenz M^1-Y-R^3 in der Reaktionsmischung liegt im allgemeinen im Bereich zwischen 0,001 mol/l und 8 mol/l, bevorzugt im Bereich zwischen 0,01 und 3 mol/l, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 0,05 mol/l und 2 mol/l.

Die Dauer der Umsetzung des Metallocendichlorids (z. B. der Formel IIa) mit dem Reagenz M^1-Y-R^3 liegt im allgemeinen im Bereich zwischen 5 Minuten und 1 Woche, bevorzugt im Bereich zwischen 15 Minuten und 48 Stunden.

Nach Umwandlung der Metallocene der Formeln (Ia) und (IIa) in die Metallocene der Formeln (I) und (II), werden vor dem Auskristallisieren der neuen Metallocene bevorzugt unlösliche Bestandteile wie zum Beispiel die gebildeten Salze oder Metalloxyhalogenide abgetrennt. Bevorzugt wird dazu eine Lösung oder Suspension der neuen Metallocene in dem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das schon bei der Ligandaustauschreaktion eingesetzt wurde, filtriert und extrahiert. Bevorzugt wird die Umkristallisation in aprotischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere polaren, aprotischen Kohlenwasserstoffen, durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Toluol, Hexan, Heptan, Xylol, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Toluol/THF, Heptan/DME oder Toluol/DME.

Das bei der Extraktion eingesetzte Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch hat eine Temperatur zwischen 20°C und der Siedetemperatur des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches. Bevorzugt wird bei der Extraktion in einem Temperaturbereich 0-20°C unterhalb der Siedetemperatur gearbeitet.

Die so gewonnene Lösung des neuen Metallocens wird eventuell eingengt, und anschließend kristallisiert das neue Metallocen aus. Die Kristallisation wird im Temperaturbereich von -78°C bis 200°C durchgeführt, bevorzugt im Bereich von -30°C bis 110°C, besonders 5 bevorzugt im Bereich von -15°C bis 30° C.

Das durch Kristallisation anfallende aufgereinigte Metallocen kann wiederum durch Filtrationstechniken von der Mutterlauge isoliert werden.

10

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in vorhandenen Apparaturen mindestens doppelt soviel Metallocen aufgereinigt werden wie bisher. In bevorzugten Ausführungsformen wird dieser Faktor noch deutlich übertroffen, so daß kostspielige Kapazität- 15 serweiterungen vermieden werden können.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocene der Formeln I und II sind hochaktive Katalysatorkomponenten für die Olefinpolymerisation. Je nach Substitutionsmu- 20 ster der Liganden können die Metallocene als Isomerengemisch anfallen. Die Metallocene werden für die Polymerisation bevorzugt isomerenrein eingesetzt.

Bevorzugt werden die pseudo-rac isomeren Metallocene der Formel 25 II eingesetzt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocene der Formeln I und II eignen sich insbesondere als Be-standteil von Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefi- 30 nen durch Polymerisation von mindestens einem Olefin in Gegenwart eines Katalysators, der mindestens einen Cokatalysator und minde-stens ein Metallocen enthält. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation ver-standen.

35

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocene der Formeln I und II, insbesondere der Formel II, können zur Polymerisation eines oder mehrerer Olefine der Formel $R^{\alpha}-CH=CH-R^{\beta}$ verwendet werden, worin R^{α} und R^{β} gleich oder ver- 40 schieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasser-stoff mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen, be-deuten, und R^{α} und R^{β} zusammen mit den sie verbindenden Atomen ei-nen oder mehrere Ringe bilden können. Beispiele für solche Ole-fine sind 1-Olefine mit 2 - 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, 45 wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vi-nylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Ole-

fine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden Ethylen oder Propylen homopolymerisiert, oder Ethylen mit einem oder mehreren cyclischen Olefinen, wie Norbornen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, 5 wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymeren sind Ethylen/Norbornen-Copolymeren, Ethylen/Propylen-Copolymeren und Ethylen/Propylen/1,4-Hexadien-Copolymeren.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhaltenen 10 Metallocene der Formeln I und II, zeigen gegenüber den Dihalogen-Verbindungen zumindest gleichwertige, zum Teil jedoch höhere Aktivitäten in der Polymerisation von Olefinen, und die erhaltenen Polyolefine zeigen eine Verminderung der unerwünschten niedermolekularen extrahierbaren Anteile.

15 Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

20 Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungform ist die Gasphasen- und Massenpolymerisation.

25 Bevorzugt enthält der eingesetzte Katalysator eine der bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocenverbindungen. Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer Metallocenverbindungen eingesetzt werden, z. B. zur Herstellung von 30 Polyolefinen mit breiter oder multimodaler Molmassenverteilung.

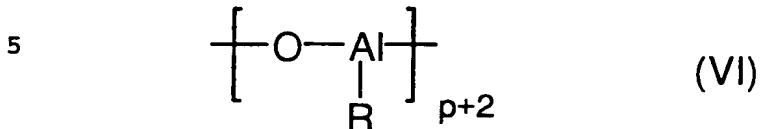
Der Cokatalysator, der zusammen mit einem bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocene der Formeln I und II das Katalysatorsystem bildet, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder 35 einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen 40 Formel (VII)

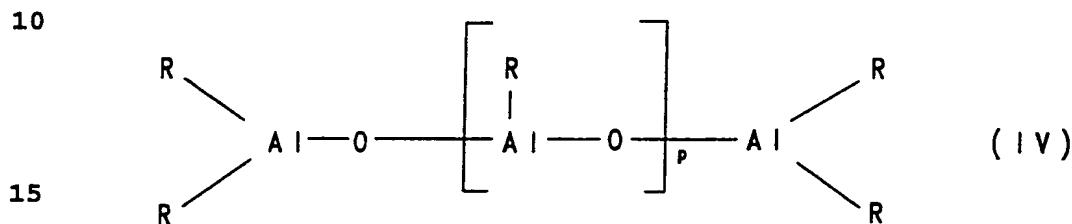


verwendet.

Weitere geeignete Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel .
(VI)



oder linear wie in Formel (IV)



oder vom Cluster-Typ wie in Formel (V)

20

25

30

sein. Derartige Aluminoxane werden beispielsweise in JACS 117
(1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrie-
35 ben.

Die Reste R in den Formeln (IV), (V), (VI) und (VII) können
gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoff-
gruppe wie eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl
40 oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50,
bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl,
n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

45

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

5

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminium-kohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminium-kohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, 10 fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird.

Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen 15 R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-0,302,424).

20 Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

25 Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C_1-C_{20} -kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, 30 wie Phenyl, Tolyl, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5 Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

Beispiele für Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran,

Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, 40 Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, $[(C_6F_5)_2BO]_2Al\text{-Me}$, $[(C_6F_5)_2BO]_3Al$ und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

45 Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate,

SbF_6^- , CF_3SO_3^- oder ClO_4^- . Als kationisches Gegenion werden protonierte Lewis-Basen wie z.B. Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyldiphenylamin, 5 Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydroniophen oder das Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche ionische Verbindungen sind

10

Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,
 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,
 15 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,
 Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,
 Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,

20 N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,

N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
 Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

25 Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
 Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

30 Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
 Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder

35 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.

Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
 und/oder

N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

40 Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie z.B.

45

7,8-Dicarbaundecaboran(13),
 Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,

Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,
Tri(butyl)ammoniumundeca hydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,
4-Carbanonaboran(14)Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,
Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat,
5 Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,
Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,
Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,
Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,
Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,
10 Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobaltate(III),
Tri(butyl)ammoniumbis(undeca hydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferrat(III)

15 von Bedeutung.

Als weitere Cokatalysatoren, die ungeträgert oder geträgert vorliegen können, sind die in EP-A-0924223, DE-A-19622207, EP-A-0601830, EP-A-0824112, EP-A-0824113, WO 99/06414, EP-A-0811627 und DE-A-19804970 genannten Verbindungen zu verwenden.

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2,3,4,5,13,14,15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, 30 Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃, um nur einige zu nennen.

35 Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als 5 Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 10 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungs dauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche 15 erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die 20 Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. 25 Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Di- 30 butylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. 35 aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer 40 der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden 45 sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder im Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Das Katalysatorsystem wird hergestellt, indem mindestens ein Metallocen als rac-meso-Isomerengemisch, mindestens ein Cokatalysator und mindestens ein inertisierter Träger gemischt werden.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der oben beschriebenen bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlichen Metallocen-Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

25

Ein Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

- 30 a) Herstellung einer Metallocen/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmittel, wobei die Metallocen-Komponente, erhältlich aus dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren, die zuvor beschriebenen Strukturen besitzt.
 - 35 b) Aufbringen der Metallocen/Cokatalysatormischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger
 - c) Entfernen des Hauptanteils an Lösungsmittel von der resultierenden Mischung
 - d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
 - 40 e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinschen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.
- 45 Bevorzugte Lösungsmittel für die Herstellung der Metallocen/Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind

und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen- und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösungsmittel löslich

5 ist. Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopantan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol. Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

10

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10 : 15 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30 % ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 %igen Lösungen 20 ist aber auch möglich.

Zur Voraktivierung wird das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in einem 25 geeigneten Lösungsmittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Voraktivierungszeit beträgt 1 Minute bis 200 Stunden.

30

Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (25 °C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall einen Bereich zwischen 50 und 100 °C.

Die voraktivierte Lösung bzw. das Metallocen/Cokatalysator-Gemisch wird anschließend mit einem inertem Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als 40 Suspension in einem der oben genannten Lösungsmittel vorliegt, vereinigt. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Die voraktivisierte Metallocen-Cokatalysator-Lösung bzw. das Metallocen-Cokatalysatorgemisch kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, 45 oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.

Das Volumen der voraktivierten Lösung bzw. des Metallocen-Cokatalysator-gemisches kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.

5

Die Temperatur, bei der die voraktivierte Lösung bzw. das Metallocen-Cokatalysatorgemisch mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0 und 100 °C variieren.

Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich.

10

Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil vom geträgererten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösungsmittels als

15 auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösungsmittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösungsmittel entfernt worden ist, was üblicher-

20 weise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 und 60 °C erfordert. Das freie Lösungsmittel ist der sichtbare Anteil an Lösungsmittel in der Mischung. Unter Restlösungsmittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist.

25 Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösungsmittels kann das geträgerete Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösungsmittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösungsmittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgerete Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das dargestellte geträgerete Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner 35 Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgereten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben.

40 Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α-Olefins (beispielsweise Styrol oder Phenyldimethylvinylsilan) als aktivitätssteigernde Komponente, oder beispielsweise eines Antistatikums zugesetzt werden.

45

Als Antistatikum wird üblicherweise eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt. Derartige Antistatika werden beispielsweise in EP-A-0,636,636 beschrieben.

5

Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocenkomponente Verbindung (I) beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 bis 20 : 1.

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart des Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel I oder II, die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhältlich ist.
- 15 Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhaltenen Metallocene der Formeln I und II, zeigen gegenüber den Dihalogen-
20 Verbindungen zumindest gleichwertige, zum Teil jedoch höhere Aktivitäten in der Polymerisation von Olefinen, und die erhaltenen Polyolefine zeigen eine Verminderung der unerwünschten niedermolekularen extrahierbaren Anteile.

- 25 Das dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Ma-
30 gnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan, eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird den Monomeren oder dem Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung der Monomere von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der
35 eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

- 40 Bei der Polymerisation kann das Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Die mit dem Katalysatorsystem, das mindestens eines der bei dem
45 erfindungsgemäßen Aufreinigungsverfahren erhaltenen Metallocene der Formeln I und II enthält, dargestellten Polymere, zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornan-

teile auf. Bei der Polymerisation mit dem Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Mit dem Katalysatorsystem werden Polymere, wie Polypropylen mit 5 außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten.

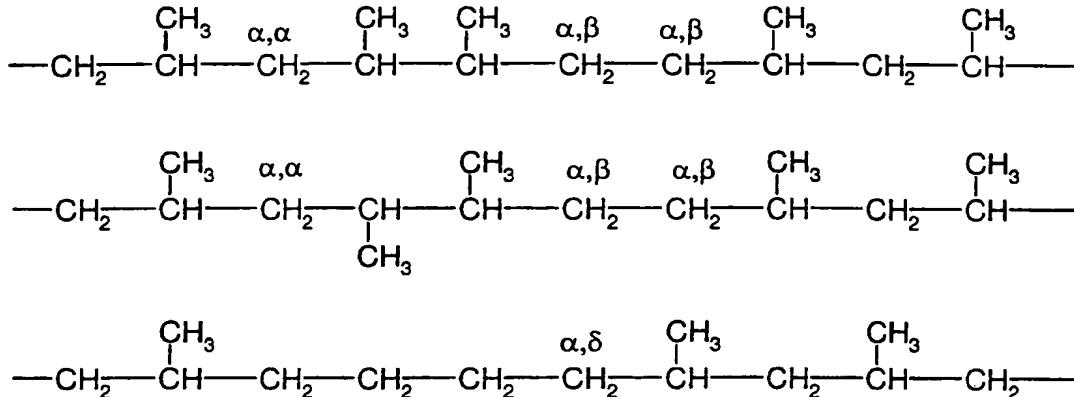
Besonders charakteristisch für die Stereo- und Regiospezifität von Polymeren, insbesondere von Polypropylen, ist die Triaden-Taktizität (TT) und der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten 10 ten (RI), die sich aus den ^{13}C -NMR-Spektren ermitteln lassen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren werden in einem Gemisch aus Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan-d₂ bei erhöhter Temperatur (365 K) gemessen. Alle ^{13}C -NMR-Spektren der gemessenen Polypropylen-Proben werden 15 auf das Resonanzsignal von Tetrachlorethan-d₂ ($\delta = 73.81$ ppm) geeicht.

Zur Bestimmung der Triaden-Taktizität des Polypropylens werden die Methyl-Resonanzsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum zwischen 23 und 16 20 ppm betrachtet; vgl. J. C. Randall, Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York 1978; A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, Macromolecules 8 (1975), 687-689; H. N. Cheng, J. A. Ewen, Makromol. Chem. 190 (1989), 1931-1943. Drei aufeinander folgende 1-2-insertierte Propeneinheiten, deren Methylgruppen in der "Fischer-Projektion" auf 25 der gleichen Seite angeordnet sind, bezeichnet man als mm-Triade ($\delta = 21.0$ ppm bis 22.0 ppm). Zeigt nur die zweite Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, spricht man von einer rr-Triade ($\delta = 19.5$ ppm bis 20.3 ppm) 30 und zeigt nur die dritte Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, von einer mr-Triade ($\delta = 20.3$ ppm bis 21.0 ppm). Die Triaden-Taktizität berechnet man nach folgender Formel:

$$35 \text{ TT (\%)} = \text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr}) \cdot 100$$

Wird eine Propeneinheit invers in die wachsende Polymerkette inseriert, spricht man von einer 2-1-Insertion; vgl. T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, Polymer 30, 40 (1989), 1350-56. Folgende verschiedene strukturelle Anordnungen sind möglich:



Der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI) kann nach
15 folgender Formel berechnet werden:

$$RI \ (\%) = 0.5 I_{\alpha, \beta} (I_{\alpha, \alpha} + I_{\alpha, \beta} + I_{\alpha, \delta}) \cdot 100,$$

wobei

20

I_{a,a} die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 41.84, 42.92$ und 46.22 ppm,

Ia,B die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 30.13, 32.12, 35.11$ und 35.57 ppm

25

sowie

$I_{\alpha, \delta}$ die Intensität des Resonanzsignals bei $\delta = 37.08$ ppm bedeutet.

30

Das isotaktische Polypropylen, das mit dem Katalysatorsystem hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen Anteil an 2-1-inserierten Propeneinheiten $RI < 0.5\%$ bei einer Triaden-Taktizität $TT > 98.0\%$ und einen Schmelzpunkt $> 153^\circ\text{C}$ aus, wobei M_w/M_n des er-
35 findungsgemäßen Polypropylens zwischen 2.5 und 3.5 liegt.

Die mit dem Katalysatorsystem herstellbaren Copolymeren zeichnen sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich höhere Molmasse aus. Gleichzeitig sind solche Copolymeren durch Einsatz des Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

Die nach dem Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organo-metallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

10 Beispiel 1: Dimethylsilyl-di-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat) (1)

20.6 g (0.1 mol) 2,4-Di-tert.-butylphenol wurden in 200 ml Toluol/20 ml THF bei Raumtemperatur mit 37.2 ml (0.1 mol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 28.8 g (0.05 mol) Dimethylsilyl-di-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 3 h bei 100°C gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde noch 3 mal mit je 100 ml Toluol (100°C) extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 31.1 g (83 %) Dimethylsilyl-di-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat) (1) erhalten.

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.05 (dd, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.65 (dd, 1H), 7.60 (1H), 7.5 - 7.15 (m, 6H), 7.1 (m, 1H), 7.0 (m, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.8 (d, 1H), 6.65 (m, 1H), 5.45 (d, 1H), 2.82 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 0.95 (s, 9H).

Löslichkeitsvergleich:

35 50 mg Dimethylsilyl-di-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 240 ml Toluol (Löslichkeit ca. 0.36 mmol/l).

40 50 mg der Verbindung (1) lösten sich bei Raumtemperatur in < 5 ml Toluol sofort auf (Löslichkeit > 13 mmol/l).

Beispiel 1a: Katalysatordarstellung mit (1) und Polymerisation:

35,1 mg (0,047 mmol) (1) wurden in 2,1 ml 30%-iger MAO-Lösung in 45 Toluol (Al/Zr=215) für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2 g SiO₂ (Grace XPO2107, vorbehandelt bei

140°C, 10 mbar, 10 Std.) dazugegeben und weitere 10 Minuten geröhrt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ein trockener 2l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu wurden 2 ml TEA (20% ig in Varsol) gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das oben hergestellte Katalysatorsystem (0,886 g) in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 470 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 0,53 kg PP/g Katalysator x h.

Vergleichsbeispiel:

Katalysatordarstellung mit Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid und Polymerisation

27,1 mg (0,047 mmol) Dimethylsilandiyl-bis-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid wurden in 2,1 ml 30%-iger MAO-Lösung in Toluol (Al/Zr=215) für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2 g SiO₂ (Grace XPO2107, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) dazugegeben und weitere 10 Minuten geröhrt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ein trockener 2l-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu wurden 2 ml TEA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das oben hergestellte Katalysatorsystem (0,897 g) in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 410 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 0,46 kg PP/g Katalysator x h.

Beispiel 2: Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat) (2)

45 1.03 g (5 mmol) 2,4-Di-tert.-butylphenol wurden in 10 ml Toluol/1 ml THF bei Raumtemperatur mit 1.85 ml (5 mmol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C

nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 1.19 g (2.5 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 2h bei 60°C gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde noch 3 mal mit je 10 ml Toluol (60°C) extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.87 g (53 %) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat) (2) erhalten.

10

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.03 (dd, 1H), 7.6 (dd, 1H), 7.25 - 7.2 (m, 2H), 7.15 (m, 1H), 7.1-7.0 (m, 2H), 6.9 (m, 1H), 6.8 (s, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.7 (m, 1H), 6.3 (s, 1H), 5.55 (d, 1H), 2.65 (s, 3H), 2.3 (s, 3H), 1.3 (s, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.22 (s, 3H), 1.15

15 (s, 9H).

Löslichkeitsvergleich:

50 mg Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 50 ml Toluol (Löslichkeit ca. 2.1 mmol/l).

50 mg der Verbindung (2) lösten sich bei Raumtemperatur in < 5 ml Toluol sofort auf (Löslichkeit > 15 mmol/l).

25

Beispiel 3: Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methyl-phenolat) (3)

30 2.7 g (17.4 mmol) 2-Isopropyl-5-methylphenol wurden in 20 ml Toluol/2 ml THF bei Raumtemperatur mit 6.5 ml (17.4 mmol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 5.0 (8.7 mmol) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 4h bei 100°C gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde noch 2 mal mit je 25 ml Toluol (100°C) extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 2.5 g (41 %) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methyl-phenolat) (3) erhalten.

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.9 (dd, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.45 - 7.08 (m, 8H), 6.65 (d, 1H), 6.55 (s, 1H), 45 6.35 (m, 1H), 5.56 (d, 1H), 2.58 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.3 (m,

1H), 2.1 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 0.75 (d, 3H), 0.62 (d, 3H).

Löslichkeitsvergleich:

5

50 mg Dimethylsilyl-di-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-dichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 240 ml Toluol (Löslichkeit ca. 0.36 mmol/l).

10 50 mg der Verbindung (3) lösten sich bei Raumtemperatur in 4 ml Toluol auf (Löslichkeit ca. 18 mmol/l).

Beispiel 4: Dimethylsilyl-di-(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methyl-phenolat) (4)

15

3.2 g (21 mmol) 2-Isopropyl-5-methylphenol wurden in 20 ml Toluol/2 ml THF bei Raumtemperatur mit 7.8 ml (21 mmol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C nachgerührt. Bei Raumtemperatur wurden 5.0 g (10.5 mmol) Dimethylsilyl-di-(2-methyl-indenyl)-zirkonium-dichlorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 2 h bei 100°C gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde noch 2 mal mit je 25 ml Toluol (100°C) extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.36 g (22 %) Dimethylsilyl-di-(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methyl-phenolat) (4) erhalten.

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.0 (m, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.3 - 6.8 (m, 8H), 6.55 (dm, 1H), 6.1 (s, 1H), 5.9 (d, 1H), 2.7 (hept, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.4 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.1 (d, 3H), 0.95 (d, 3H).

Löslichkeitsvergleich:

35

50 mg Dimethylsilyl-di-(2-methyl-indenyl)-zirkonium-dichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 50 ml Toluol (Löslichkeit ca. 2.1 mmol/l).

40 50 mg der Verbindung (4) lösten sich bei Raumtemperatur in 5 ml Toluol auf (Löslichkeit ca. 17 mmol/l).

Beispiel 5: Dimethylsilyl-di-(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methyl-phenolat) (5)

45

1.0 g (8.2 mmol) 2,4-Di-methylphenol wurden in 20 ml Toluol/2 ml THF bei Raumtemperatur mit 3.0 ml (8.2 mmol) einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h bei 60°C nachge-
röhrt. Bei Raumtemperatur wurden 1.9 g (4.0 mmol) Dimethylsilan-
5 diyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid als Feststoff zuge-
geben. Die Suspension wurde 8h bei 60°C gerührt und anschließend heiß über Celite filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels auf ca. 7 ml wurde der bei -30°C ausgefallene gelbe Feststoff abfil-
triert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.65 g (29 %) Dime-
10 thylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-
mono-(2,4-di-methylphenolat) (5) erhalten.

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.96 (dd, 1H), 7.6 (m, 1H), 7.36 (m, 1H),
7.31 (m, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.1 (m, 1H), 6.99 (m, 1H), 6.94 (m,
15 1H), 6.88 (s, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.65 (m, 1H), 6.06 (s, 1H),
5.93 (d, 1H), 2.4 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.85 (s,
3H), 1.35 (s, 3H), 1.24 (s, 3H).

Beispiel 6: Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.pentyl-
20 phenolat) (6)

0.85 g (3.5 mmol) 2,4-Di-tert.-pentyl-phenol wurden in 10 ml To-
luol/1 ml THF bei Raumtemperatur mit 1.3 ml (3.5 mmol) einer
25 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt. Es wurde 1 h
bei 60°C nachgeröhrt. Bei Raumtemperatur wurden 1.0 (1.74 mmol)
Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdich-
lorid als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde 4h bei 100°C
gerührt, mit 40 ml Toluol verdünnt und anschließend heiß über Ce-
30 lite filtriert. Der Filterkuchen wurde noch 2 mal mit je 25 ml
Toluol (100°C) extrahiert. Nach Einengen des Lösungsmittels auf 10
ml wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, mit wenig
kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.85
g (63 %) Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirko-
35 nium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.pentyl-phenolat) (6) erhalten.

1H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.00 (d, 1H), 7.74 (t, 2H), 7.64-7.57 (m,
2H), 7.45 - 7.27 (m, 5H), 7.14 (s, 1H), 7.10 (m, 1H), 6.98 (m,
1H), 6.78 (s, 1H), 6.65 (d, 1H), 6.52 (dd, 1H), 5.38 (d, 1H),
40 2.78 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.46 (quart., 2H), 1.41 (s, 3H),
1.30 (s, 3H), 1.22 (m, 2H), 1.14 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.91 (s,
3H), 0.88 (s, 3H), 0.57 (t, 3H), 0.39 (t, 3H).

Löslichkeitsvergleich:

50 mg Dimethylsilylidiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-dichlorid lösten sich bei Raumtemperatur vollständig in 240 ml 5 Toluol (Löslichkeit ca. 0.36 mmol/l).

55 mg der Verbindung (6) lösten sich bei Raumtemperatur in 4 ml Toluol auf (Löslichkeit ca. 17.7 mmol/l).

10**15****20****25****30****35****40****45**

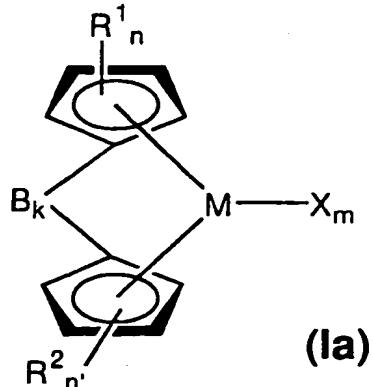
Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufreinigung von Verbindungen der Formel (Ia)

5

10

15



worin

20 M ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zirkonium,

25 R¹ gleich oder verschieden sind und ein Rest SiR₃¹² ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,

30 oder R¹ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist,

35 oder zwei oder mehrere Reste R¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienyrringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

40 R² gleich oder verschieden sind und Rest SiR₃¹² ist, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,

oder R² eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist,
 5 oder zwei oder mehrere Reste R² können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R² und die sie verbindenden Atome des
 10 Cyclopentadienytringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

X ein Halogenatom, insbesondere Chlor, ist,
 n gleich 1 bis 5 für k = 0, und n gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,
 15 n' gleich 1 bis 5 für k = 0, und n' gleich 0 bis 4 für k = 1 ist,
 m gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 2,
 k gleich Null oder 1 ist, wobei für k = 0 ein unverbrücktes Metallocen, für k = 1 ein verbrücktes Metallocen vorliegt, wo-
 20 bei k = 1 bevorzugt ist, und
 B ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclo-
 pentadienytringen bezeichnet, bedeutet

umfassend die Schritte:

25 a) Umsetzung der Verbindung der Formel (Ia) mit einer Ligandenaustausch-komponente

M¹YR³

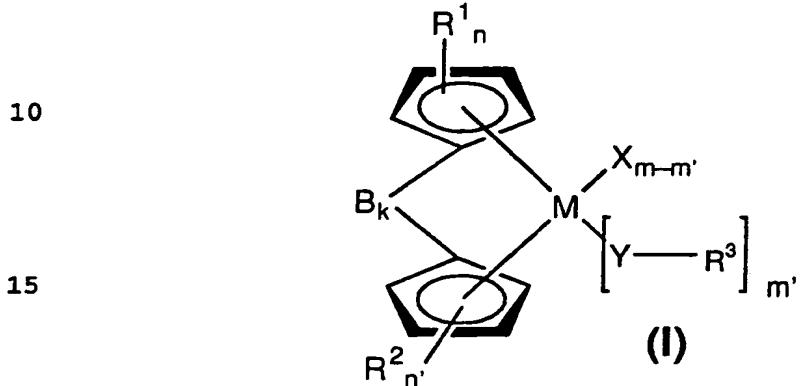
30 worin

M¹ ein Kation oder Kationfragment, insbesondere Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI, oder das mit einem Amin korrespondierende Ammoniumskation ist,
 35 R³ gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine C₁-C₄₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl oder fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl ist,
 40
 45

Y ein Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, oder ein Fragment CR^3_2 , NR^3 , $NR^3(CO)-$, $NR^3(SO_2)-$, PR^3 oder $P(=O)R^3$, $O(CO)-$, $O(SO_2)-$ ist.

5

unter Ausbildung der Verbindung der Formel (I)



- 20 worin
 M, R^1 , R^2 , R^3 , X, Y, n, n', m, k, B und R^{12} die vorste-
 hende Bedeutung haben und
 m' gleich 1 bis 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,
 wobei die Verbindung der Formel M^1X , wobei M^1 und X die
 25 vorstehenden Bedeutungen haben, abgespalten wird, in ei-
 nem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,
- b) gegebenenfalls Abtrennung von festen Rückständen der Formel M^1X
- 30 c) gegebenenfalls Abtrennen des inerten Lösungsmittels oder Lö-
 sungsmittelgemisches,
- d) Umkristallisation der Verbindung der Formel (I) in einem
 aprotischen Kohlenwasserstoff,
- e) Abtrennen der Verbindung der Formel (I) von der Mutterlauge.
- 35 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in
 Schritt d) ein polarer oder unpolarer, aprotischer Kohlenwas-
 serstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt wird.
- 40 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß in Schritt d) Toluol, Hexan, Heptan, Xylol, Tetrahydrofu-
 ran (THF), Dimethoxyethan (DME), Toluol/THF, Heptan/DME oder
 Toluol/DME eingesetzt wird.
- 45 4. Verwendung der gemäß Anspruch 1 erhaltenen Verbindung zur
 Herstellung eines Katalysatorsystems zur Polymerisation von
 Olefinen.

5. Katalysatorsystem enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 und einen Träger, sowie gegebenenfalls einen Cokatalysator.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 5.
7. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 5 zur Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/08849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F17/00 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	REPO, T. ET AL.: "phenoxy substituted zirconocenes in ethylene polymerization" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 541, 1997, pages 363-366, XP004093735 the whole document ---	1,4-8
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 12, 22 September 1997 (1997-09-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 162245, HINO, T. ET AL.: "metallocene catalyst for olefin polymerization and production of polyolefins" XP002128399 abstract & JP 09 176221 A (SUMITOMO) 8 July 1997 (1997-07-08) --- -/-	1,4-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

24 January 2000

09/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No
PCT/EP 99/08849

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 8, 20 February 1989 (1989-02-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 58292, TSUTSUI, T. ET AL.: "high efficiency catalysts for alpha olefin polymerization" XP002128400 abstract & JP 63 175004 A (MITSUI) 19 July 1988 (1988-07-19) --- EP 0 287 666 A (MITSUI) 26 October 1988 (1988-10-26) the whole document --- WO 87 03887 A (MITSUI) 2 July 1987 (1987-07-02) the whole document --- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 20, 19 May 1997 (1997-05-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 264146, SCHMIDT, KATRIN ET AL: "Photochemical Isomerization of Me ₂ Si-Bridged Zirconocene Complexes. Application to Stereoselective Syntheses of ansa-Zirconocene Binaphtholat Stereoisomers" XP002128401 abstract & ORGANOMETALLICS (1997), 16(8), 1724-1728 --- DE 195 47 247 A (HOECHST AG) 19 June 1997 (1997-06-19) cited in the application claims -----	1,4-8 1,4-8 1,4-8 1-8 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08849

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 9176221	A	08-07-1997	NONE		
JP 63175004	A	19-07-1988	JP 2042369 C JP 7080932 B	09-04-1996 30-08-1995	
EP 287666	A	26-10-1988	JP 7080931 B JP 63089506 A JP 7080937 B JP 63089505 A AT 89836 T AT 114678 T AT 177759 T DE 3750818 D DE 3750818 T DE 3752260 D DE 3752260 T DE 3786013 A EP 0406912 A EP 0594218 A EP 0812862 A WO 8802378 A JP 2610796 B JP 8100020 A JP 2502071 B JP 63178108 A KR 9201352 B US 5700749 A	30-08-1995 20-04-1988 30-08-1995 20-04-1988 15-06-1993 15-12-1994 15-04-1999 12-01-1995 20-04-1995 22-04-1999 02-09-1999 01-07-1993 09-01-1991 27-04-1994 17-12-1997 07-04-1988 14-05-1997 16-04-1996 29-05-1996 22-07-1988 11-02-1992 23-12-1997	
WO 8703887	A	02-07-1987	AT 72819 T CN 1036016 A, B DE 3684018 A EP 0250601 A JP 7080930 B JP 62230802 A US 5700750 A US 5807801 A	15-03-1992 04-10-1989 02-04-1992 07-01-1988 30-08-1995 09-10-1987 23-12-1997 15-09-1998	
DE 19547247	A	19-06-1997	BR 9606033 A CN 1160055 A EP 0780396 A JP 9176178 A US 5770752 A	01-09-1998 24-09-1997 25-06-1997 08-07-1997 23-06-1998	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/08849

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F17/00 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	REPO, T. ET AL.: "phenoxy substituted zirconocenes in ethylene polymerization" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 541, 1997, Seiten 363-366, XP004093735 das ganze Dokument ---	1,4-8
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 12, 22. September 1997 (1997-09-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 162245, HINO, T. ET AL.: "metallocene catalyst for olefin polymerization and production of polyolefins" XP002128399 Zusammenfassung & JP 09 176221 A (SUMITOMO) 8. Juli 1997 (1997-07-08) --- -/-	1,4-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. Januar 2000

09/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08849

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 8, 20. Februar 1989 (1989-02-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 58292, TSUTSUI, T. ET AL.: "high efficiency catalysts for alpha olefin polymerization" XP002128400 Zusammenfassung & JP 63 175004 A (MITSUI) 19. Juli 1988 (1988-07-19) ---	1,4-8
X	EP 0 287 666 A (MITSUI) 26. Oktober 1988 (1988-10-26) das ganze Dokument ---	1,4-8
X	WO 87 03887 A (MITSUI) 2. Juli 1987 (1987-07-02) das ganze Dokument ---	1,4-8
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 20, 19. Mai 1997 (1997-05-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 264146, SCHMIDT, KATRIN ET AL: "Photochemical Isomerization of Me2Si-Bridged Zirconocene Complexes. Application to Stereoselective Syntheses of ansa-Zirconocene Binaphtholat Stereoisomers" XP002128401 Zusammenfassung & ORGANOMETALLICS (1997), 16(8), 1724-1728 -----	1-8
A	DE 195 47 247 A (HOECHST AG) 19. Juni 1997 (1997-06-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. als Aktenzeichen

PCT/EP 99/08849

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 9176221	A	08-07-1997	KEINE		
JP 63175004	A	19-07-1988	JP 2042369 C		09-04-1996
			JP 7080932 B		30-08-1995
EP 287666	A	26-10-1988	JP 7080931 B		30-08-1995
			JP 63089506 A		20-04-1988
			JP 7080937 B		30-08-1995
			JP 63089505 A		20-04-1988
			AT 89836 T		15-06-1993
			AT 114678 T		15-12-1994
			AT 177759 T		15-04-1999
			DE 3750818 D		12-01-1995
			DE 3750818 T		20-04-1995
			DE 3752260 D		22-04-1999
			DE 3752260 T		02-09-1999
			DE 3786013 A		01-07-1993
			EP 0406912 A		09-01-1991
			EP 0594218 A		27-04-1994
			EP 0812862 A		17-12-1997
			WO 8802378 A		07-04-1988
			JP 2610796 B		14-05-1997
			JP 8100020 A		16-04-1996
			JP 2502071 B		29-05-1996
			JP 63178108 A		22-07-1988
			KR 9201352 B		11-02-1992
			US 5700749 A		23-12-1997
WO 8703887	A	02-07-1987	AT 72819 T		15-03-1992
			CN 1036016 A, B		04-10-1989
			DE 3684018 A		02-04-1992
			EP 0250601 A		07-01-1988
			JP 7080930 B		30-08-1995
			JP 62230802 A		09-10-1987
			US 5700750 A		23-12-1997
			US 5807801 A		15-09-1998
DE 19547247	A	19-06-1997	BR 9606033 A		01-09-1998
			CN 1160055 A		24-09-1997
			EP 0780396 A		25-06-1997
			JP 9176178 A		08-07-1997
			US 5770752 A		23-06-1998